527, 459

10/527499

(12) NACH DEM VERTRAG R DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



# 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/026787 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation7: C03C 17/34, H05B 3/74, C04B 41/45, C23C 16/00, 4/12, C03C 17/36, C23C 14/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010222
- (22) Internationales Anmeldedatum:

13. September 2003 (13.09.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

- (30) Angaben zur Priorität: 102 42 848.4 14. September 2002 (14.09,2002)
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von AU, GB, IE, IL, IN, JP, KE, KP, KR, NZ, SG, TZ, UG, US, ZA): SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).
- (71) Anmelder (nur für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA, GB, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, IE, IL, IN, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, NZ, SD, SG, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZA, ZM, ZW): CARL-ZEISS-STIFTUNG TRADING AS SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergerstrasse 10, 55122 Mainz (DE).
- (71) Anmelder (nur für BB, BF, BJ, BZ, CF, Cl, CM, GA, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, SD, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZM, ZW): CARL-ZEISS-STIFTUNG [DE/DE]; 89518 Heidenheim an der Brenz (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÖLLE, Christoph

[DE/DE]; Clusgasse 3, 37581 Bad Gandersheim (DE). BE-WIG, Lars [DE/DE]; Auf der Kapelle 15, 37581 Bad Gandersheim (DE). KOPPE, Frank [DE/DE]; Moritzstrasse 42a, 37581 Bad Gandersheim (DE). KÜPPER, Thomas [DE/DE]; Neue Strasse 4, 37581 Bad Gandersheim (DE). GEISLER, Stefan [DE/DE]; An der Brökeln 8, 37154 Northeim (DE). BAUER, Stefan [DE/DE]; Georg-Elser-Strasse 13, 55232 Alzey (DE).

- (74) Anwalt: HERDEN, Andreas; Blumbach, Kramer & Partner GbR, Alexandra Str. 5, 65187 Wiesbaden (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC,SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH. GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LAYERS AND LAYER SYSTEMS AND COATED SUBSTRATE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHICHTEN UND SCHICHTSYSTEMEN SOWIE BESCHICH-TETES SUBSTRAT

(57) Abstract: The aim of the invention is to produce substrates having functional layers which have high optical properties and/or high surface smoothness, especially low turbidity and visibly less roughness. Disclosed is a sputtering method for coating a substrate with at least one functional layer, wherein the sputter process for coating with a functional layer is interrupted at least once and an intermediate layer is applied, having a thickness of less than 20 nm. The invention also relates to coated substrates produced according to said method.

(57) Zusammenfassung: Um Substrate mit Funktionsschichten herzustellen, welche eine hohe optische Eigenschaften und/oder hohe Oberflächenglattheit, insbesondere eine geringe Trübung und deutlich geringere Rauhigkeit aufweisen, stellt die Erfindung ein Sputterverfahren zum Beschichten eines Substrats mit mindestens einer Funktionsschicht bereit, wobei der Sputterprozess zum Beschichten mit einer Funktionsschicht zumindest einmal unterbrochen wird und eine Zwischenschicht aufgebracht wird, die unter einer Dicke von 20 nm, sowie verfahrensgemäss hergestellte beschichtete Substrate.





Verfahren zur Herstellung von Schichten und Schichtsystemen sowie beschichtetes Substrat

5

10

25

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystemes mit hochwertigen optischen Eigenschaften und/oder hoher Oberflächenglattheit sowie beschichtete Substrate mit hochwertigen optischen Eigenschaften und/oder hoher Oberflächenglattheit.

Verfahren zum Beschichten von Substraten mit insbesondere optischen Schichten zur Herstellungen von optischen Bauteilen wie beispielsweise Spiegel oder Reflektoren sind seit langem bekannt. Die optischen Schichten haben dabei vielfältigste Funktionen hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Strahlung innerhalb eines bestimmten Bereiches des elektromagnetischen Spektrums.

Verfahren zum Beschichten von Substraten mit insbesondere optischen Schichtsystemen, die aus mehreren einzelnen Funktionsschichten, insbesondere aus wechselnd angeordneten hoch- und niedrigbrechenden Schichten aufgebaut sind, sind ebenfalls seit Jahren für eine Vielzahl von Anwendungen bekannt. Dabei wirken die Schichtsysteme oftmals als

EP2003/010222

Lichtinterferenzfilm, dessen optische Eigenschaften durch die Wahl des Materials für die hoch- bzw. niedrigbrechenden Schichten und damit der entsprechenden Brechungsindizes, durch die Anordnung der einzelnen Schichten und durch die Wahl der einzelnen Schichtdicken bestimmt sind. Die Auswahl erfolgt im wesentlichen unter Ausnutzung bekannter optischer Designregeln und Designhilfsmittel nach Maßgabe der angestrebten optischen Eigenschaften und der Verarbeitbarkeit.

10

15

20

In den letzten Jahren haben sich hauptsächlich PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition) und CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition) zur Herstellung von Schichten bzw. Schichtsysteme, insbesondere für optische Schichten und Schichtsystemen, durchgesetzt.

CVD-Verfahren werden zur Herstellung von Schichten aus refraktären und anderen Metallen, Carbiden, Nitriden und Oxiden verwendet. Dem Vorteil, dass viele Materialien mit nahezu theoretischer Dichte und guter Haftfestigkeit, gleichförmig sowie mit großer Reinheit aufgebracht werden können, steht der Nachteil gegenüber, dass nicht für jedes gewünschte Schichtmaterial passende Reaktionen existieren, das Substrat der meist hohen Reaktionstemperatur standhalten und dem Reaktanden gegenüber chemisch stabil sein muss. Im allgemeinen liegen die während der Reaktion erforderlichen Drücke bei 10 bis 100 Pa, so dass die freie Weglänge der Teilchen relativ gering ist und die Beschichtungsraten für

30

25

Die PVD-Verfahren, insbesondere Sputterverfahren, zeichnen sich heute demgegenüber dadurch aus, dass eine Vielfalt an beschichtbaren Substratmaterialien möglich ist, dass es eine

industrielle Prozesse nicht optimal sind.

nahezu uneingeschränkte Auswahl an Beschichtungsmaterialien gibt, dass die Wahl der Substrattemperatur frei ist, dass die Schichthaftung hervorragend ist und dass die Mikrostruktur der Schichten durch die Wahl der Prozessparameter einfach zu beeinflussen ist. Die Nachteile der ursprünglich entwickelten Sputterverfahren wurden durch vielfältige Entwicklungen weitgehend behoben, so dass die Sputtertechnologie heute zu den universellsten und am weitesten verbreiteten Beschichtungsverfahren zu zählen ist.

10

15

20

Für industrielle Beschichtungsverfahren haben sich in den letzten Jahren durch den Einsatz und die Weiterentwicklung von Magnetron-Sputterquellen besonders die Magnetron-Sputterverfahren als geeignet erwiesen. Die Magnetron-Sputterverfahren ermöglichen hohe Beschichtungsraten im niedrigen Druckbereich (bis unter 0,1Pa) bei geringer Substraterwärmung.

Grundsätzlich ist dem Fachmann die Verfahrensweise des Sputterns bekannt.

Mittels einer Sputtervorrichtung, wie sie beispielsweise in der DE 41 06 770 beschrieben wird, werden Substrate mit Hilfe der Kathodenzerstäubung, vorzugsweise durch

Magnetronkathodenzerstäubung beschichtet. Dabei werden sogenannte Targets aus dem Schichtausgangsmaterial der Einwirkung einer zwischen zwei Elektroden sich ausbildenden Plasmawolke ausgesetzt, wobei das Target gleichzeitig die Kathode bildet. Das zerstäubte Targetmaterial besitzt eine Affinität zum Reaktivgas und schlägt sich, mit diesem eine chemische Verbindung bildend, als Schicht auf dem Substrat nieder.



In der EP 0 516 436 B1 ist eine Magnetron-Sputteranlage zum Beschichten eines Substrates mit einer oder mehreren Schichten beschrieben.

Die spezielle Form der Anlage trägt zu einem effizienteren Sputterprozess bei. Die Anlage weist dazu eine Vakuumkammer auf, in der sich ein trommelförmiger Substrathalter und an den Wandungen der Vakuumkammer Targets aus den Schichtausgangsmaterialien befinden, wobei die Targets auf Magnetrons angeordnet sind.

Durch das Drehen der Trommel auf der sich die Substrate befinden, werden diese gleichmäßig beschichtet. Auch bewirkt diese Form des Sputterns, dass die Substrate mit mehreren Schichten beschichtet werden können, ohne aus der Vakuumkammer genommen zu werden und die Dicke der Schicht einfach zu beeinflussen ist.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass mit den bekannten Sputterverfahren zur Beschichtung von Substraten mit 20 insbesonderen optischen Schichten und Schichtsystemen noch immer Qualitätsmängel in Form von Trübungen und verhältnismäßig starker Rauhigkeit der Schichtoberflächen auftreten, die bei Beleuchtung des beschichteten Substrates meist als Bereiche mit diffuser Lichtstreuung zu erkennen 25 sind. Neben einem rein kosmetischen Effekt bewirken Trübungen eine Verringerung des Reflexionsgrades der Beschichtung und damit der Güte von Reflexionsoptiken. Bei Filteroptiken führen diese Trübungen zu einer Verminderung des Transmissionsgrades. In beiden Fällen kann neben dem Effekt 30 der Lichtstreuung auch eine erhöhte Absorption zur

Verminderung der Produktqualität beitragen.

30



Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zum Beschichten von Substraten bereitzustellen, mit dem Schichten und Schichtsysteme aufgebracht werden, welche eine hohe optische Güte und/oder eine hohe Oberflächenglattheit aufweisen, sowie beschichtete Substrate mit hoher optischer Güte und/oder hoher Oberflächenglattheit zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird bereits in höchst überraschender Weise durch ein Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 10 und einem beschichteten Substrat gemäß der Ansprüche 11 bis 23 gelöst.

Dementsprechend umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zum

Beschichten eines Substrates mit mindestens einer
Funktionsschicht, das Bereitstellen eines Substrates in einem
Vakuumsystem sowie das Bereitstellen des
Schichtausgangsmaterials in diesem Vakuumsystem und das
Beschichten des Substrats mittels Sputtern des

Schichtausgangsmaterials, bei welchem der Sputterprozess zum
Beschichten des Substrates mit der Funktionsschicht zumindest
einmal unterbrochen wird, wobei eine im Verhältnis zur
Funktionsschicht sehr dünne, von der Funktionsschicht
verschiedene Zwischenschicht aufgebracht wird, die unter einer
Dicke von 20 nm bleibt.

Als Sputtern werden solche Prozesse bezeichnet, bei denen die Schichtausgangsmaterialien, die in fester Form als Target vorliegen, dem Beschuss von Ionen ausgesetzt werden, so dass es zur Emission von Atomen, Atomclustern oder Molekülen des Targets und somit zu einem Zerstäuben des Schichtausgangsmaterials kommt.

10

15

20

Die hier im weiteren benannten Funktionsschichten können optisch wirksame (d.h. diese haben eine Funktionen hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Strahlung innerhalb eines bestimmten Bereiches des elektromagnetischen Spektrums) Einzelschichten einer Beschichtung sein. Dabei kann die Beschichtung sowohl aus nur einer Funktionsschicht als auch aus mehreren Funktionsschichten, beispielsweise einem Interferenzschichtsystem aus hoch- und niedrig brechenden Funktionsschichten bestehen.

Das hier beschriebene Verfahren zum Beschichten eines Substrates mit mindestens einer Funktionsschicht beeinflußt in vorteilhafter Weise weder die Konstruktion bekannter Anlagen noch die bekannten Sputterprozesse als solche, sondern gibt einen neuen Verfahrensablauf für die Herstellung von Funktionsschichten vor, wodurch deren Qualität wesentlich verbessert werden kann. Es müssen hierzu keine Änderungen an sich bekannten Anlagen durchgeführt werden sondern lediglich der Prozessablauf gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens mit an sich bekannten Mitteln neu organisiert werden. Das Verfahren ist nicht auf bestimmte Sputteranlagen begrenzt, sondern auf jede Anlagenform, die das Sputtern von Schichtausgangsmaterialien ermöglicht, übertragbar.

Als besonders vorteilhaft hat sich das Magnetronsputtern herausgestellt, da höhere Sputterraten erzielt werden können als mit anderen Sputterverfahren und somit ein wirtschaftlicher Vorteil gegeben ist.

In einer vorteilhaften Ausführungsform wird das Substrat
derart beschichtet, dass abwechselnd niedrigbrechende

15

25



Funktionsschichten und hochbrechende Funktionsschichten mittels Sputtern in einer reaktiven Atmosphäre aufgebracht werden. Hierbei bestehen die niedrigbrechenden Funktionsschichten bevorzugt aus SiO<sub>2</sub> und die hochbrechenden Funktionsschichten bevorzugt aus ZrO<sub>2</sub>, da diese Materialien besonders für optische Interferenzsysteme geeignet sind.

Die Erfinder haben herausgefunden, dass wesentlich trübungsärmere Funktionsschichten erzielt werden können, wenn die hochbrechenden Funktionsschichten aus ZrO<sub>2</sub> durch niedrigbrechende, sehr dünne Zwischenschichten aus SiO<sub>2</sub> unterbrochen werden.

Diese Zwischenschichten weisen in Abhängigkeit von der Dicke der Funktionsschicht eine Dicke von 0,1 nm - 20 nm, bevorzugt 0,5 nm - 10 nm, besonders bevorzugt 1 nm - 3 nm auf und sind optisch nicht wirksam, dass heißt sie bleiben in jedem Fall unter einer Dicke, bei welcher sie im betrachteten Bereich des elektromagnetischen Spektrums eine merklichen Änderungen der Spektralkurve hervorrufen.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Funktionsschichten
20 erscheinen brillanter und glatter und bewirken eine Erhöhung
des Transmissionsgrades und/oder Reflexionsgrades.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich ebenfalls zum Beschichten eines Substrats mit einer Metallschicht, insbesondere einer Funktionsschicht aus Chrom.

Die Unterbrechung der Funktionsschicht aus Metall, insbesondere aus Chrom, erfolgt hier durch die Einkopplung eines sauerstoffreichen Mikrowellenplasmas, das mittels eines Mikrovawe Applicator erzeugt werden kann.

30 Dabei wird der Prozess des Sputterns von reinen Metall-

10

15

Targets bzw. den Cr-Targets, kurzzeitig unterbrochen und der Mikrovawe Applicator aktiviert, was dazu führt, dass Sauerstoff in das Vakuum eingebracht wird. Dieser Sauerstoff reagiert mit der auf dem Substrat bereits aufgebrachten Metallschicht zu einer dünnen Metalloxidschicht und bildet somit eine sehr dünne Zwischenschicht. Anschließend wird mit dem Sputtern der Metall- bzw. Crom-Targets fortgefahren. Derart hergestellte Schichten haben eine deutlich glattere Oberfläche, was ebenfalls zu besseren optischen Eigenschaften beiträgt, sowie für die weitere Verarbeitung.

Die Erfinder haben herausgefunden, dass dieses Verfahren dazu führt, dass die gemessene Rauhigkeit einer nach diesem Verfahren hergestellten Oberfläche einer Chromschicht nur etwa halb so groß ist, wie sie bei einer polierten Edelstahlmatritze gemessen wurde, einem bisher bevorzugten Verfahren zur Erzeugung hochpolierter elektrisch leitfähiger Oberflächen.

Jeder dieser vorgenannten Beschichtungsvorgänge ist beliebig oft wiederholbar, um mehrere Funktionsschichten mit Zwischenschichten zu erhalten, wobei es nicht notwendigerweise erforderlich ist, dass jede Funktionsschicht mittels einer Zwischenschicht unterbrochen wird.

25

30

Vorteilhafterweise werden die Substrate auf einer Trommel, die sich innerhalb der Vakuumkammer befindet, angebracht und rotieren an den Targets mit den Schichtausgangsmaterialien und an der Sauerstoffquelle vorbei. Hierdurch ist eine homogene Beschichtung gewährleistet.

Es liegt für den Fachmann nahe, dass ebenfalls andere, geeignete Vorrichtungen zur Beschichtung verwendet werden



können.

20

25

Die Erfindung umfasst, neben dem erfindungsgemäßen Verfahren ein beschichtetes Substrat mit mindestens einer

- Funktionsschicht aus einem Metall, bei welchem die Funktionsschicht mindestens einmal durch eine Zwischenschicht unterbrochen wird, wobei die Zwischenschicht aus einem Metalloxid besteht und unter einer Dicke von 10 nm bleibt.
- Besonders für Substrate, deren Funktionsschicht eine Chromschicht ist, hat es sich als positiv für die Glattheit der Oberfläche herausgestellt, wenn diese mittels einer Zwischenschicht aus einem Metalloxid, insbesondere mittels einer Chromoxidschicht unterbrochen wird.
- Derart beschichtete Substrate mit Chrom finden beispielsweise Verwendung als Substrate für lithgrafische Prozesse.

Eine weiteres erfindungsgemäßes beschichtetes Substrat ist für die Verwendung als optisches Element, wie beispielsweise Farbfilter, für die digitale Projektion vorgesehen.

Die Beschichtung des Substrates besteht hier aus mindestens einer Funktionsschicht aus einem Metalloxid, sowie mindestens einer die Funktionsschicht unterbrechenden Zwischenschicht aus einem Metalloxid. Hier bleibt die Dicke der Zwischenschicht unter einer Dicke, bei welcher sie optisch wirksam ist.

Die einzelnen Funktionsschichten sind vorzugsweise
niedrigbrechende Funktionsschichten und hochbrechende
Funktionsschichten, wobei die Funktionsschichten mit
mindestens einer Zwischenschicht aus einem Metalloxid

unterbrochen sind. Dabei wird in einer hochbrechenden Funktionsschicht aus  $\rm ZrO_2$  eine niedrigbrechende Zwischenschicht aus  $\rm SiO_2$  eingebracht.

Da derart gestaltete Beschichtungen von Substraten die bereits erwähnten guten optischen Eigenschaften aufweisen, finden sie in vielen Bereichen Verwendung.

Derartig beschichtete Substrate sind nicht an bekannte

10 Sputter-Verfahren gekoppelt und deren Herstellung ist auch
mit anderen Verfahren, beispielsweise mit CVD-Verfahren
denkbar.

Die hier offenbarten Verfahren stellen lediglich mögliche,
vorteilhafte Verfahren dar, mit denen erfindungsgemäße
beschichtete Substrate herstellbar sind.

Die Erfindung wird nachfolgend genauer anhand bevorzugter

Ausführungsformen und unter Bezugnahme auf die beigefügten
Figuren näher erläutert. Dabei verweisen gleiche
Bezugszeichen in den Figuren auf gleiche oder ähnliche Teile.

## Es zeigen:

- Fig. 1: Eine schematische Darstellung einer

  Magnetron-Sputtereinrichtung zum Beschichten von
  Substraten mit SiO<sub>2</sub> und/oder ZrO<sub>2</sub>.
- Fig. 2: Eine schematische Darstellung einer

  Magnetron-Sputtereinrichtung zum Beschichten von
  Substraten mit Cr.



Fig. 3: Eine schematische Darstellung eines Querschnitts durch ein Schichtsystem gemäß einer Ausführungsform der Erfindung

Die Darstellungen sind nicht maßstabsgetreu; die Dicke der Schichten und die Relation der Schichtdicken zueinander ist grundsätzlich für den jeweiligen Anwendungsfall frei wählbar.

10

5

# Beispielhafte Ausführungsformen

Figur 1 zeigt eine schematisch dargestellte Magnetron
Sputtereinrichtung, die zur Beschichtung von Substraten mit hoch- und niedrigbrechenden Funktionsschichten eingesetzt werden kann.

Der grundsätzliche Aufbau einer solchen MagnetronSputtereinrichtung ist aus der EP 0 516 436 B1 bekannt,
weshalb im folgenden auf eine detaillierte Beschreibung
verzichtet wird.

Innerhalb der Vakuumkammer (5) befindet sich eine Trommel

(7), auf der die einzelnen zu beschichteten Substrate (1)

befestigt sind. Des weiteren verfügt die dargestellte

Magnetron-Sputtereinrichtung an ihrer kreisförmigen Wandung

(6) in diesem Ausführungsbeispiel über vier

Sputterelektodeneinheiten (10 a, 11 a), sowie eine Pumpe (9)

und zwei Mikrowellengeneratoren (8). Es hat sich gezeigt,

dass die in der EP 0 516 436 Bl beschriebe Anlage sich gut

für die erfindungsgemäße Beschichtung eines Substrats eignet,

jedoch ist das Verfahren nicht nur auf diese beschränkt,

10

15

20

25

30

sondern auch auf anderen Sputteranlagen durchführbar.

In einer bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung von Blaufiltern mit Metalloxidschichten werden mehrere Substrate (1) auf die Trommel (7) innerhalb der Vakuumkammer aufgebracht.

Zum Beschichten dieser Substrate (1) mit einem hochbrechenden ZrO<sub>2</sub> und niedrigbrechenden SiO<sub>2</sub>-Wechselschichtsystem, bei dem die erste ZrO<sub>2</sub>-Schicht eine Dicke von ca. 93,3 nm aufweist, werden durch Sputtern der Zr-Targets (10 b) Zr-Atome in die Vakuumskammer (5) eingebracht, welche mit dem eingelassenen Sauerstoffreaktivgas aus den Mikrowellengeneratoren (8) zu ZrO<sub>2</sub> reagieren und mit einer Beschichtungsrate von 14,1 nm ZrO<sub>2</sub>/min nach 205 s eine erste Teilschicht der Funktionsschicht bilden. Dann erfolgt für einen kurzen Zeitraum von 4 s reaktives Sputtern von Si-Atomen von den Si-Targets (11 b). Das entstehende SiO<sub>2</sub> schlägt sich als Zwischenschicht mit einer Beschichtungsrate von 25,7 nm SiO<sub>2</sub>/min auf der ersten aufgebrachten ZrO<sub>2</sub>-Funktionschicht nieder.

Die kurze Beschichtungsdauer von nur 4 s für das Aufbringen der Zwischenschicht aus  $SiO_2$  ergibt in diesem Fall eine rechnerische Dicke der Zwischenschicht von 1,7 nm.

Anschließend wird wieder Zr von den Zr-Targets (10 b) für die noch fehlende zweite Hälfte der ersten Funktionsschicht in einer reaktiven Atmosphäre für 192 s gesputtert.

Im nächsten Schritt wird eine weitere, niedrigbrechende Funktionsschicht aufgebracht. Diese besteht aus Siliziumoxid, dass von den Si-Targets (11 b) als Si-Atome mit einer Beschichtungsrate von 25,7 nm SiO<sub>2</sub>/min in die Vakuumskammer (5) reaktiv gesputtert wird. Dieses SiO<sub>2</sub> schlägt sich ebenfalls auf den bisher aufgebrachten Schichten nieder. Auch im diesen Schritt richtet sich die Dauer der Beschichtung nach der Dicke der Schicht, die aufgebracht werden soll.

Es ist naheliegend, dass die Funktionsschicht aus  $SiO_2$ , falls gewünscht, ebenfalls mit einer sehr dünnen  $ZrO_2$ -Zwischenschicht geteilt werden kann.

10

15

20

5

Je nach Anwendungsfall ist für die Erzielung einer beabsichtigten optischen Wirkung eines Wechselschichtsystemes z.B. eines Blaufilters, das Aufbringen mehrerer Wechselschichtsysteme notwendig. Es liegt durchaus nahe innerhalb eines solchen Wechselschichtsystemes mehrere Schichten derart zu unterteilen.

Figur 2 zeigt eine weitere Ausführungsform einer Magnetron-Sputteranlage, die zum erfindungemäßen Herstellen von Chromschichten für lithografische Prozesseauf Substraten dient. Sie entspricht in ihrem Aufbau der Magnetron-Sputteranlage aus Figur 1, verfügt aber nur über zwei Sputterelektodeneinheiten (12 a).

Die Substrate (1) werden auf der Trommel (7) innerhalb der Vakuumkammer (5) bereitgestellt. Zum Aufbringen einer ersten Funktionsschicht aus Chrom auf ein Substrat (1) werden durch metallisches Sputtern der Cr-Targets (12 b) Cr-Atome in die Vakuumkammer (5) eingebracht.

30

Hierbei ist entscheidend, dass sich in der Vakuumkammer (5) kein Sauerstoff befindet oder zugeführt wird. Der Sputterprozess wird so lange durchgeführt, bis die gewünschte

Dicke der Chromschicht, hier 30 nm erreicht ist. Dann werden die Sputterelektodeneinheiten (12 a) ausgeschaltet und ein kurzzeitiges Aktivieren des Mikrowellengeneratoren (8) erfolgt, wodurch ein Sauerstoffplasma in der Vakuumkammer (5) entsteht, das die frisch gesputterte metallische Chromoberfäche anoxidiert. Die Dicke der dabei entstehenden Oxidschicht ist so dünn, dass sie keinen Einfluß auf die spektralen Eigenschaften, insbesondere die Reflexionseigenschaften der Spiegelschicht hat.

10

15

Nach diesem Vorgang wird der Mikrowellengeneratoren (8) ausgeschaltet und erneut die Sputterelektodeneinheiten (12 a) aktiviert und es erfolgt erneut das Aufbringen einer weiteren Chromschicht von ca. 30 nm durch metallisches Sputtern der Cr-Targets (12 b). Diese Verfahrensweise wird so oft wiederholt, bis die gewünschte Gesamtdicke von 270 nm erreicht ist.

Verfahren beschichtetes Substrat mit einer Funktionsschicht
(2). Hierbei ist auf dem Substrat (1) eine erste Hälfte einer
Funktionsschicht (3) aufgebracht worden, dann erfolgt die
Unterbrechung mit einer Zwischenschicht (4) und darauf die
zweite Hälfte einer Funktionsschicht (3). Je nach
Anwendungsfall und Vorgabe des optischen Design liegt es
durchaus nahe, mehrere derart geteilte, auch unterschiedliche
Funktionsschichten (2) übereinander aufzubringen.

10

20

25

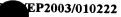
30

## Patentansprüche

- 1. Verfahren zum Beschichten eines Substrates (1) mit mindestens einer Funktionsschicht (2), umfassend a) das Bereitstellen des Substrates (1) und des Schichtausgangsmaterials in einem Vakuumsystem (5) und b) das Beschichten des Substrates (1) mit einer Funktionsschicht (2) mittels Sputtern des Schichtausgangsmaterials dadurch gekennzeichnet, dass b1) das Sputtern des Schichtausgangsmaterials zum Beschichten des Substrates (1) mit einer Funktionsschicht (2) zumindest einmal unterbrochen wird und eine von der Funktionsschicht verschiedene Zwischenschicht (4) erzeugt wird, deren Dicke < 20 nm beträgt,
- b2) das Sputtern des Schichtausgangsmaterials nach der Unterbrechung fortgesetzt wird.
  - 2. Verfahren zum Beschichten eines Substrates (1) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichten des Substrates (1) mit einer Funktionsschicht (2) mittels Magnetron-Sputtern des Schichtausgangsmaterials aufgebracht wird.
  - 3. Verfahren zum Beschichten eines Substrates (1) nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht mittels eines Magnetron-Sputterverfahren gemäß der EP 0 516 436 Bl aufgebracht wird.
  - 4. Verfahren zum Beschichten eines Substrates (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Funktionsschichten (2), insbesondere als Wechselschichtsystem aus nierigbrechenden Funktionsschichten (2) und hochbrechenden

10

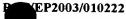
15



h \*\*

Funktionsschichten (2) aufgebracht werden.

- 5. Verfahren zum Beschichten eines Substrates (1) nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die niedrigbrechenden Funktionsschichten (2) durch Sputtern von hochbrechende Zwischenschichten (4) und/oder die hochbrechenden Funktionsschichten (2) durch Sputtern von niedrigbrechenden Zwischenschichten (4) unterbrochen werden, wobei die Zwischenschichten unter einer Dicke bleiben, bei der sie optisch wirksam werden, vorzugsweise < 10 nm.
- 6. Verfahren zum Beschichten eines Substrates (1) nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die niedrigbrechenden Funktionsschichten (2) und die niedrigbrechende Zwischenschichten (4) durch Sputtern von Silizium in einer reaktiven Atmosphäre aus SiO<sub>2</sub> bestehen und die hochbrechenden Funktionsschichten (2) und die hochbrechende Zwischenschichten (4) durch Sputtern von Zirkon in einer reaktiven Atmosphäre aus ZrO<sub>2</sub> bestehen.
- 7. Verfahren zum Beschichten eines Substrates (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Funktionsschicht (2) durch Sputtern eines Metalles eine reine Metallschicht aufgebracht wird.
  - 8. Verfahren zum Beschichten eines Substrates (1) nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Unterbrechung des Sputterns der Funktionsschicht (2) durch die Einkopplung eines sauerstoffreichen Mikrowellenplasma in die Vakuumkammer erfolgt, wobei eine Zwischenschicht (4) aus Metalloxid durch Oxidation der Oberfläche der bisher aufgewachsenen Funktionsschicht (2) aus Metall entsteht.



- 9. Verfahren zum Beschichten eines Substrates (1) mit einer Funktionsschicht (2) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht (2) mittels Sputtern von Chrom aufgebracht wird.
- 5 10. Verfahren zum Beschichten eines Substrates (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate (1) auf einer Trommel (7), die sich innerhalb der Vakuumkammer befindet, an Targets (10, 11, 12) mit den Schichtausgangsmaterialien und einer Sauerstoffquelle (8) vorbei rotieren.
  - 11. Beschichtetes Substrat (1) mit mindestens einer Funktionsschicht (2) aus einem Metall, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht (2) mindestens eine sie unterbrechende Zwischenschicht (4) aus einem Metalloxid aufweist, deren Dicke < 10 nm beträgt.
  - 12. Beschichtetes Substrat (1) nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht (2) eine Chromschicht ist.
- 13. Beschichtetes Substrat (1) nach einem der Ansprüche 11
  und 12, dadurch gekennzeichnet, dass die unterbrechende
  Zwischenschicht (4) aus einem Metalloxid eine
  Chromoxidschicht ist.
  - 14. Beschichtetes Substrat (1), nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass dieses herstellbar mit einem Verfahren gemäß der Ansprüche 7 bis 10 ist.
    - 15. Beschichtetes Substrat, nach einem der Ansprüche 11 bis 14, gekennzeichnet durch seine Verwendung als Substrat für lithografische Prozesse.

15

20

25

- 16. Beschichtetes Substrat (1) mit mindestens einer Funktionsschicht (2) aus einem Metalloxid, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht (2) mindestens eine sie unterbrechende Zwischenschicht (4) aus einem Metalloxid aufweist, die unter einer Dicke bleibt, bei welcher diese optisch wirksam ist.
- 17. Beschichtetes Substrat (1) nach Anspruch 16, dadurch

  gekennzeichnet, dass es ein Wechselschichtsystem aus hochund niedrigbrechenden Funktionsschichten umfasst.
  - 18. Beschichtetes Substrat (1) nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die niedrigbrechende Funktionsschicht (2) aus SiO<sub>2</sub> und die hochbrechende Funktionsschicht (2) aus ZrO<sub>2</sub> besteht.
  - 19. Beschichtetes Substrat (1) nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die unterbrechende Zwischenschicht (4) aus einem Metalloxid in einer hochbrechenden Funktionsschicht (2) aus ZrO<sub>2</sub> eine niedrigbrechende Zwischenschicht (4) aus SiO<sub>2</sub> ist und die unterbrechende Zwischenschicht (4) aus einem Metalloxid in einer niedrigbrechenden Funktionsschicht (2) aus SiO<sub>2</sub> eine hochbrechende Zwischenschicht (4) aus ZrO<sub>2</sub> ist.
    - 20. Beschichtetes Substrat (1), nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass dieses herstellbar mit einem Verfahren gemäß der Ansprüche 4 bis 6 ist.
    - 21. Beschichtetes Substrat, nach einem der Ansprüche 16 bis 20, gekennzeichnet durch seine Verwendung als optisches Element.

- 22. Beschichtetes Substrat, nach Anspruch 21, gekennzeichnet durch seine Verwendung als Farbfilter.
- 5 23. Beschichtetes Substrat, nach einem der Ansprüche 11 bis 22, gekennzeichnet dadurch, dass die Funktionsschicht eine optische Funktionsschicht ist.

Fig. 1

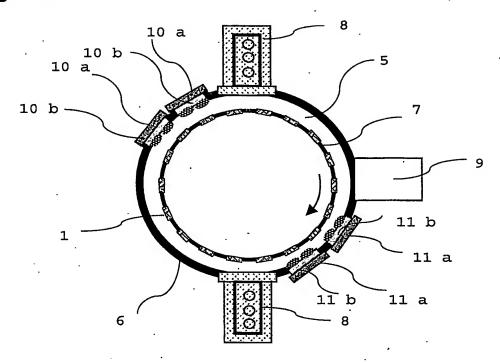
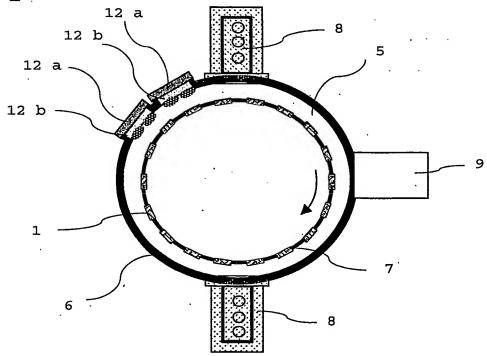
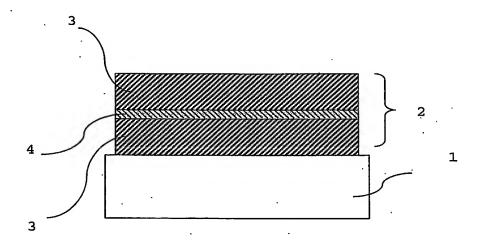


Fig. 2



2/2 ·

Fig. 3





A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C03C17/34 H05B3/74 C03C17/36 C23C14/00

C23C14/00

C23C16/00 C04B41/45

C23C4/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fletds searched

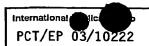
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

#### EPO-Internal

Category °	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to daim No.	
X	US 5 944 964 A (POND BRADLEY JAMES ET AL) 31 August 1999 (1999-08-31) column 2, line 9 - line 14 column 9, line 44 -column 10, line 26; claims 1,7,11,12	1-23	
X	KLINGER R E: "EVOLUTION OF SURFACE ROUGHNESS AND SCATTER IN EVAPORATED ZIRCONIA/SILICA MULTILAYER COATINGS" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, vol. 678, 1986, pages 41-50, XP002911055 ISSN: 0277-786X page 41, paragraph 1 page 41, paragraph 6  -/	1-23	

document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  *&* document member of the same patent family  Date of mailing of the international search report  02/02/2004  Authorized officer
02/02/2004





	TOTAL USA TOZZZ				
	etion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
X	EP 0 548 972 A (ASAHI GLASS CO LTD) 30 June 1993 (1993-06-30) claims 1-8	1-5, 16-18, 20-23			
A	US 5 705 277 A (BERNARD CLAUDE ET AL) 6 January 1998 (1998-01-06) column 2, line 13 - line 53; example 4	7–15			
А	US 4 900 630 A (TAKEUCHI NOBUYUKI ET AL) 13 February 1990 (1990-02-13) claims	7–15			
A	EP 0 516 436 A (DEPOSITION SCIENCES INC) 2 December 1992 (1992-12-02) cited in the application the whole document	1-23			

## . INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information content family members

PCT/EP 03 22 Publication Patent family Patent document Publication cited in search report date member(s) date US 5944964 Α 31-08-1999 AU 6323498 A 08-09-1998 WO 9836104 A1 20-08-1998 US 5930046 A 27-07-1999 EP 0548972 Α 30-06-1993 DE 69219300 D1 28-05-1997 DE 69219300 T2 14-08-1997 EP 30-06-1993 0548972 A1 JP 5254969 A 05-10-1993 SG 67913 A1 19-10-1999 US 5938898 A 17-08-1999 US 5993617 A 30-11-1999 2698093 A1 US 5705277 Α 06-01-1998 FR 20-05-1994 **AT** 161809 T 15-01-1998 DE 69316169 D1 12-02-1998 DE 69316169 T2 06-08-1998 EP 0598660 A1 25-05-1994 ES 2113509 T3 01-05-1998 JP 6219784 A 09-08-1994 US 5518594 A 21-05-1996 US 4900630 Α 13-02-1990 JP 1966757 C 18-09-1995 JP 6102558 B 14-12-1994 JP 63297246 A 05-12-1988 EP 0516436 02-12-1992 147890 T Α ΑT 15-02-1997 DE 69216685 D1 27-02-1997 DE 69216685 T2 28-05-1997 EP 0516436 A2 02-12-1992 JP 3420594 B2 23-06-2003 JP 5156436 A 22-06-1993

International

lication No

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C03C17/34 H05B3/74 C03C17/36 C23C14/00

C04B41/45

C23C16/00

C23C4/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 7 C03C H05B C04B C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## EPO-Internal

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 944 964 A (POND BRADLEY JAMES ET AL) 31. August 1999 (1999-08-31) Spalte 2, Zeile 9 - Zeile 14 Spalte 9, Zeile 44 -Spalte 10, Zeile 26; Ansprüche 1,7,11,12	1-23
X	KLINGER R E: "EVOLUTION OF SURFACE ROUGHNESS AND SCATTER IN EVAPORATED ZIRCONIA/SILICA MULTILAYER COATINGS" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, Bd. 678, 1986, Seiten 41-50, XP002911055 ISSN: 0277-786X Seite 41, Absatz 1 Seite 41, Absatz 6	1-23

Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamille
ausgeführt)  *O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  *P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmerdedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	<ul> <li>T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolfdlert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist</li> <li>X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorfe in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist</li> <li>*&amp;' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul>
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
23. Januar 2004	02/02/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Reedijk, A



International	le te n
PCT/EP	03/10222

	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	Patr Apparich Mr
(ategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 548 972 A (ASAHI GLASS CO LTD) 30. Juni 1993 (1993-06-30) Ansprüche 1-8	1-5, 16-18, 20-23
4	US 5 705 277 A (BERNARD CLAUDE ET AL) 6. Januar 1998 (1998-01-06) Spalte 2, Zeile 13 - Zeile 53; Beispiel 4	7–15
4	US 4 900 630 A (TAKEUCHI NOBUYUKI ET AL) 13. Februar 1990 (1990-02-13) Ansprüche	7–15
A	EP 0 516 436 A (DEPOSITION SCIENCES INC) 2. Dezember 1992 (1992-12-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-23

# INTERNATIONALER RECHIENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur som Patentfamilie gehören

Internationale PCT/EP 03/10222

	echerchenbericht rtes Patentdokumer	nt	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US	5944964	Α	31-08-1999	AU WO US	6323498 A 9836104 A1 5930046 A	08-09-1998 20-08-1998 27-07-1999
EP	0548972	A	30-06-1993	DE DE EP JP SG US	69219300 D1 69219300 T2 0548972 A1 5254969 A 67913 A1 5938898 A 5993617 A	28-05-1997 14-08-1997 30-06-1993 05-10-1993 19-10-1999 17-08-1999 30-11-1999
US	5705277	А	06-01-1998	FR AT DE DE EP ES JP US	2698093 A1 161809 T 69316169 D1 69316169 T2 0598660 A1 2113509 T3 6219784 A 5518594 A	20-05-1994 15-01-1998 12-02-1998 06-08-1998 25-05-1994 01-05-1998 09-08-1994 21-05-1996
US	4900630	Α	13-02-1990	JP JP JP	1966757 C 6102558 B 63297246 A	18-09-1995 14-12-1994 05-12-1988
EP	0516436	A	02-12-1992	AT DE DE EP JP JP	147890 T 69216685 D1 69216685 T2 0516436 A2 3420594 B2 5156436 A	15-02-1997 27-02-1997 28-05-1997 02-12-1992 23-06-2003 22-06-1993

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER.

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.